NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. PIERRE BRETEAU.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Pierre BRETEAU.

I. — Sur la valeur de la teinture de gaïac comme réactif des agents d'oxydation.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 6e série, t. VII, 1898, p. 569.

La résine de gaïac, qui bleuit au contact de certains agents d'oxydation, est en particulier indiquée comme réactif sensible du sang, du sulfate de cuivre, de l'acide cyanhydrique, du phosphore, des oxydases, etc., soit par action directe, soit en faisant intervenir l'essence de térébenthine.

J'ai observé que ce bleuissement de la teinture de gaïac peut se produire dans des circonstances encore non signalées, qu'il peut prêter à des confusions d'abord, et ensuite qu'il perd de son importance en raison même de la multiplicité des circonstances où il a été constaté.

Inversement, le phénomène du bleuissement dépend de conditions mal appréciées, de telle sorte qu'en faisant varier légèrement ces conditions, le réactif peut être infidèle. Sa valeur en est d'autant diminuée.

Dans ce travail, j'ai fait ressortir les précautions minutieuses dont il faut s'entourer quand on cherche à caractériser un corps oxydant par la formation du bleu de gaïac.

J'ai insisté sur la recherche toxicologique du sang par la méthode de Van Deen, et montré que l'oxyhémoglobine n'intervient pas dans la réaction; j'ai établi que, dans le lait, il existe une matière organique calcique servant d'agent convoyeur de l'oxygène actif.

Puis, à l'aide des substances les plus diverses, j'ai réussi à reproduire le phénomène observé avec le sang et le lait.

En résumé, il est démontré que, dans la recherche du sang et de l'acide cyanhydrique par la teinture de gaïac, un résultat positif n'est pas caractéristique.

Poursuivant cette étude de contrôle sur la teinture de gaïac employée comme réactif de certaines matières oxydantes, je me suis demandé, avec d'autres chimistes, si l'ozone intervient dans le phénomème du bleuissement.

L'expérience a indiqué que l'oxygène convoyé dans les réactions produites avec le térébenthène n'est pas à l'état d'ozone, et a mis en évidence le rôle du papier dans la recherche du phosphore à l'aide du papier de gaïac. Là encore, il n'est pas exact de dire que la réaction a lieu sous l'influence de l'air ozonisé.

Kingzett a établi qu'il n'existe pas d'ozone dans l'essence de térébenthène aérée.

Pour M. Berthelot, l'oxygène actif existe dans le carbure, à l'état de combinaison oxygénée, peu stable, qui céderait aisément son oxygène apte à oxyder un grand nombre de corps que l'oxygène libre ne peut oxyder.

Quel est donc le rôle de ces convoyeurs d'oxygène apte à oxyder?

On peut admettre que ces corps enlèvent l'oxygène peu stable, fixé sur l'essence de térébenthine, qu'ils lui impriment une qualité oxydante spéciale, lui créent un état particulier, que ne possède pas d'ailleurs l'oxygène libre.

Ce qu'il y a de certain, c'est que les corps les plus banals : noir animal, papier à filtre, jouent ce rôle singulier, en même temps que certaines substances renfermées dans le sang, le lait, etc.

Certains corps, d'autre part, les ferments oxydants (oxydases) bleuissent directement la teinture de gaïac, sans intervention de térébenthène; c'est cette action directe surtout qui a de l'importance et qui doit fixer plus spécialement l'attention.

Toutes les fois, au contraire, que l'intervention de l'essence de térébenthine est nécessaire comme intermédiaire pour le bleuissement de la teinture de gaïac, il ne faut se prononcer qu'avec la plus grande réserve, vu les circonstances multiples et fréquentes où le phénomène peut être constaté.

II. — Sur l'hématine du sang et des variétés suivant les espèces animales
(en commun avec M. Cazeneuve).

Comptes rendus, t. CXXVIII, 1899, p. 678.

La variété des hémoglobines chez les différentes espèces animales, confirmée aussi bien par l'analyse élémentaire que par les formes cristallines, a donné à penser que le pigment ferrugineux ou hématine, copule importante de l'hémoglobine, devait être différent lui-même suivant l'animal envisagé.

On est même surpris que l'attention des chimistes n'ait jamais porté sur ce côté de la question. Il est vrai que la préparation de l'hématine pure a toujours constitué un obstacle à l'étude minutieuse de cette substance, en raison de sa longueur et de ses faibles rendements.

La méthode nouvelle imaginée a l'avantage d'être rapide et de donner un produit chimiquement pur, comme le prouvent la constance des chiffres de l'analyse élémentaire portant sur l'hématine provenant de plusieurs préparations, avec un sang de même origine animale, et ensuite la concordance des chiffres indiqués pour l'hématine de bœuf avec ceux d'Hoppe-Seyler et de Cazeneuve, publiés il y a quelques années.

Le rendement est de 1g environ d'hématine par litre de sang.

Les solvants employés dans le lavage sont plus ou moins teintés suivant la variété animale qui a fourni le sang, ce qui indique une très légère solubilité, même à froid.

Ces solutions, neutres au papier de tournesol, donnent au spectroscope les deux bandes indiquées pour les solutions alcalines d'hématine.

L'hématine doit, en somme, être envisagée comme insoluble dans tous les dissolvants neutres. La trace en solution, qui est signalée et qu'on ne constate qu'avec de l'hématine récemment précipitée, ne peut modifier cette conclusion.

L'hématine séchée à la température ordinaire, puis portée pendant vingt-quatre heures à 135° (ce qui ne l'altère nullement), donne des des chiffres constants à l'analyse.

Composition. — Les chimistes ont tellement disputé sur la composition de l'hématine qu'il nous paraît utile de consigner les résultats d'analyse qui ont porté sur les sangs de bœuf, de cheval et de mouton.

	Bœuf.	Cheval.	Mouton.
C	64,68	64,37	64,24
H	5,33	5,38	5,32
N	9,02	10,11	9,41
Fe	8,81	9,38	10,65
O	12,16	10,76	10,38
	100,00	100,00	100,00

Rappelons les analyses publiées il y a quelques années par Hoppe-Seyler, par Cazeneuve et par Nencki et Sieber :

	Hoppe-Seyler.	Cazeneuve.	Nencki et Sieber.
C	64,30	64,18	64,86
H	5,50	5,67	5,40
N	9,20	9,03	9,46
Fe	8,83	8,74	9,46
O	12,17	12,38	10,82
	100,00	100,00	100,00

Hoppe-Seyler et Cazeneuve ont opéré avec le sang de bœuf. La concordance de leurs analyses avec les miennes pour le sang de bœuf est frappante.

La conclusion logique à tirer de cette constatation est que le procédé de préparation d'Hoppe-Seyler, puis celui de Cazeneuve et celui enfin plus rapide qui a été indiqué dans ce travail, sont tous également bons et aboutissent à l'obtention d'un corps pur et inaltéré.

Un fait d'expérience à retenir est que l'azote et le fer sont, dans les sangs de bœuf, de cheval, et de mouton, dans des proportions différentes, et, de plus, que le rapport de l'azote au fer varie. J'ai, en effet, trouvé :

$$\frac{N}{Fe} = 4,1 \text{ pour le sang de bœuf;}$$

$$\frac{N}{Fe} = 4,3 \text{ pour le sang de cheval;}$$

$$\frac{N}{Fe} = 3,5 \text{ pour le sang de mouton.}$$

Cloetta avait avancé que, dans l'hématine, 1[at] de fer est lié à 3[at] d'azote. D'après Kuster, la molécule d'hématine renferme 4[at] d'azote pour 1[at] de fer. C'est aussi l'opinion de Bialobrzewski.

Les divergences d'appréciation des auteurs tiennent sans doute à

ce qu'ils considèrent des sangs différents, sans compter que les méthodes d'obtention, souvent vicieuses, leur ont donné des hématines altérées.

Hoppe-Seyler préparait son hématine en coagulant le sang par l'alcool, en épuisant le coagulum par l'alcool acidifié par l'acide sulfurique, en faisant passer l'hématine à l'état de chlorhydrate par l'intervention du chlorure de sodium, puis en décomposant ce chlorhydrate par la potasse avec précipitation subséquente par l'acide sulfurique faible.

M. Cazeneuve coagulait le sang par un mélange d'alcool et d'éther, épuisait le coagulum par une solution éthéro-alcoolique d'acide oxalique et précipitait par de l'éther chargé de gaz ammoniac.

Toutes ces méthodes aboutissent donc au même résultat. Celle que j'emploie a l'avantage d'être rapide, d'être peu coûteuse si on l'exécute sur de grandes masses de sang et enfin d'épuiser complètement le coagulum sanguin et de donner le rendement intégral.

Nencki et Sieber ont donné une autre méthode d'extraction qui est loin d'être simple et rapide et altère probablement l'hématine.

Pour l'hématine de bœuf, les chiffres donnés par Hoppe-Seyler, ceux donnés par Cazeneuve et enfin les miens, suite de nouvelles expériences, ne peuvent être contestés en raison de leur concordance.

De plus, la variété des hématines, suivant l'espèce animale, paraît incontestablement établie pour les sangs de bœuf, de cheval et de mouton.

III. — Action décomposante de l'eau sur les hématines (en commun avec M. Cazeneuve).

Bulletin de la Société chimique, 3e série, t. XXI, 1899, p. 427.

Dans les recherches sur les propriétés du pigment ferrugineux du sang et sur ses produits de décomposition, on paraît avoir négligé, jusqu'à ce jour, un fait d'observation très important : l'action décomposante de l'eau bouillante.

J'ai montré que cette altération de l'hématine par l'eau bouillante a lieu par simple lavage sur le filtre, sans qu'il soit nécessaire de la faire bouillir au sein de l'eau pendant un certain temps, et que la preuve de cette altération se manifeste par l'*insolubilité dans l'eau*

ammoniacale, à froid, de l'hématine soumise à l'action de l'eau chaude et séchée à 135°, tandis que l'hématine, lavée à l'eau froide, à l'alcool et à l'éther, puis séchée à 135°, se dissout avec une grande facilité.

La composition élémentaire de l'hématine ainsi traitée a ensuite été déterminée.

Les analyses ont porté sur l'hématine lavée à l'eau bouillante, sur un filtre, pendant 1 heure ou 2 heures, sans préoccupation d'épuiser cette action décomposante, comme il aurait pu être fait par une ébullition prolongée au sein de l'eau.

Le produit analysé a, comme dans le cas de l'hématine inaltérée, été préalablement séché à 135° :

		C.	H.	N.	Fe.
Hématine de sang de bœuf	pure..............	64,68	5,33	9,02	8,81
	lavée à l'eau chaude.	61,70	4,39	7,80	8,10
Hématine de sang de cheval	pure..............	64,37	5,38	10,11	9,38
	lavée à l'eau chaude.	63,64	5,15	6,25	8,42
Hématine de sang de mouton	pure..............	64,24	5,32	9,41	10,65
	lavée à l'eau chaude.	62,48	4,85	6,37	8,70

Le fait saillant qui se dégage de cette action de l'eau bouillante est un phénomène d'oxydation faisant baisser le pourcentage des autres éléments. Cette oxydation s'accompagne sans doute de produits éliminés entrant en solution dans l'eau.

Cette action décomposante de l'eau chaude mériterait d'être approfondie pour en saisir mieux la signification.

IV. — Sur la solanine (en commun avec M. Cazeneuve).

Comptes rendus, t. CXXVIII, 1899, p. 887.

Après avoir montré combien profondes sont les divergences des auteurs sur la composition et les propriétés de la solanine, je me suis attaché à obtenir un *produit inaltéré* et soigneusement purifié par une *méthode nouvelle.*

Le produit obtenu diffère complètement de ceux décrits par les auteurs.

J'ai obtenu, avec un rendement de $0^{g},5$ environ par kilogramme de germes, un corps très léger, en aiguilles soyeuses et absolument

incolores, insoluble dans l'eau et dans l'éther éthylique, très peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud.

La solanine pure est à peine alcaline au tournesol très sensible. Elle fond à 250°. Après dessiccation dans le vide, elle perd, à 105°, sans s'altérer, 5,52 pour 100 d'eau de cristallisation :

Matière séchée dans le vide.	Perte à 105°.	Soit en centièmes.
0g,4640	0g,0257	5,54
0g,8184	0g,0450	5,50

Le produit, séché à + 105°, a donné, à l'analyse élémentaire, les résultats suivants :

	I.	II.	Moyenne.
C....................	60,23	60,38	60,30
H....................	8,78	8,66	8,67
N....................	2,51	2,56	2,53
O....................	28,48	28,40	28,50
	100,00	100,00	100,00

avec eau de cristallisation 5,52 pour 100.

La formule la plus simple $C^{28}H^{47}NO^{10}.2H^2O$ exigerait : C, 60,32; H, 8,44; N, 2,51; O, 28,75, et enfin $2H^2O$, 6,07.

La différence de 0,5 pour 100 environ, pour l'eau de cristallisation entre la formule théorique et l'expérience, s'explique par l'évaluation de l'eau par chauffage à 105°, après un séjour très prolongé dans le vide qui a dû déshydrater partiellement la substance.

La solanine pure se différencie des solanines décrites, par les phénomènes de coloration produits, soit au contact de l'acide sulfurique (D = 1,84), de l'acide nitrique (D = 1,5) ou de l'acide chlorhydrique (D = 1,171).

1° La solanine pure se colore à peine en jaune par l'acide sulfurique monohydraté. Cette teinte devient sur les bords, avec le temps, légèrement rosée, puis violette.

Les solanines décrites donnent, au contraire, ces caractères de coloration d'une façon très intense. Elles se colorent en orangé au contact de l'acide sulfurique, puis passent au violet foncé et au brun.

2° L'acide nitrique (D = 1,5) donne, avec la solanine pure, une solution immédiate, incolore, qui ne devient à peine rosée qu'au bout d'un fort long temps.

Les solanines décrites donnent, avec l'acide nitrique, une solution incolore, qui passe rapidement à une coloration pourpre magnifique, laquelle disparaît bientôt.

3° L'acide chlorhydrique ($D = 1{,}171$) jaunirait la solanine, d'après les chimistes qui nous ont précédés dans l'étude de ce glucoside.

Le produit pur reste absolument incolore.

4° Enfin, une goutte d'un mélange, encore chaud, d'alcool absolu (9 parties) et acide sulfurique monohydraté (6 parties), colore en vert clair les cristaux de solanine pure, tandis que le liquide qui baigne ces cristaux prend une teinte rose très pâle.

Une solanine d'origine allemande a donné, avec ce réactif, une coloration rouge sang.

L'analyse élémentaire et les phénomènes de coloration, au contact des acides concentrés, distinguent nettement la solanine que j'ai préparée des produits déjà décrits.

V. — Sur les hydrures de phénanthrène.

Comptes rendus, t. CXL, 1904, p. 942.

En hydrogénant le phénanthrène par l'acide iodhydrique, M. Grœbe obtint, en 1873, le tétrahydrure de phénanthrène, $C^{12}H^{14}$, et l'octohydrure de phénanthrène, $C^{12}H^{18}$.

En 1887, MM. Bamberger et Lodter, confirmant les données de M. Grœbe, préparèrent le même tétrahydrure, $C^{14}H^{14}$, en hydrogénant le phénanthrène au moyen du sodium et de l'alcool amylique.

En 1889, MM. Liebermann et Spiegel ayant hydrogéné le phénanthrène par l'acide iodhydrique, obtinrent un perhydrure de phénanthrène, $C^{14}H^{24}$. Ils ont ajouté que celui-ci est accompagné d'autres hydrures moins hydrogénés, qui n'ont pu être séparés et dont l'étude n'a pas été poursuivie.

J'ai préparé divers hydrures de phénanthrène, en particulier l'octohydrure, en appliquant au phénanthrène la méthode catalytique d'hydrogénation au nickel de MM. Sabatier et Senderens. J'ai indiqué les conditions précises dans lesquelles il faut opérer et j'ai fait connaître les constantes physiques du tétra- et de l'octohydrure de phénanthrène.

VI. — Sur un chlorhydrate de cocaïne ancien et altéré.

Bulletin de la Société chimique, 3e série, t. XXXV, 1906, p. 674.

Ayant eu à examiner un chlorhydrate de cocaïne ancien (1891), manifestement altéré, j'ai pu, comme produits de décomposition, caractériser du benzoate de méthyle, de l'acide benzoïque libre et du chlorhydrate d'ecgonine.

On sait que la cocaïne est une base très fragile : précipitée de la solution aqueuse du chlorhydrate par les carbonates alcalins, elle ne tarde pas à se dédoubler. Aussi, dans ma recherche des produits de dédoublement, ai-je pris soin d'éviter les traitements par l'eau.

Le produit liquide, odorant, contenu dans le chlorhydrate de cocaïne était du benzoate de méthyle, sans trace de chlorure de benzoyle, lequel aurait pu résulter du défaut de purification d'un chlorhydrate de cocaïne synthétique.

Les cristaux, provenant du résidu éthéré, ont été purifiés par dissolution dans une solution de soude faible, précipitation par l'acide chlorhydrique et cristallisations dans l'eau, puis dans l'alcool. Après purification, ils fondent à $+121^\circ$ et présentent par ailleurs tous les caractères de l'acide benzoïque.

Le chlorhydrate de cocaïne, privé de benzoate de méthyle et d'acide benzoïque, a été dissous dans le chloroforme bouillant.

J'ai, en effet, reconnu, après de nombreux essais faits sans succès avec les autres dissolvants usuels, que le chloroforme dissout le chlorhydrate de cocaïne sans entraîner trace de chlorhydrate d'ecgonine, qui reste complètement insoluble.

La poudre cristalline, insoluble dans le chloroforme, a été purifiée par cristallisations dans l'alcool absolu. Les cristaux purifiés fondent à $+240^\circ$ en tube capillaire, sont solubles dans l'eau, et la solution aqueuse ne précipite pas par addition de carbonate de sodium, même à saturation. La base, soluble dans l'eau et les alcalis, ne passe pas dans l'éther. Ce sont les caractères de l'ecgonine. La solution aqueuse dévie à gauche le plan de la lumière polarisée.

Le résidu était donc constitué par du chlorhydrate d'ecgonine gauche.

De 7^g de chlorhydrate de cocaïne altéré j'ai retiré $0^g,70$ de chlorhydrate d'ecgonine.

Le chlorhydrate de cocaïne, en solution dans le chloroforme, a été

précipité par addition convenable d'éther pour obtenir différentes fractions. Les divers produits de fractionnement ont été purifiés par cristallisations dans l'alcool absolu. Les premières portions ont donné des produits présentant tous les caractères du chlorhydrate de cocaïne pur : point de fusion : $+ 184^o — 186^o$; $[\alpha_D] = — 70^o,3$; etc.

On sait que le chlorhydrate de cocaïne en solution aqueuse, neutre ou alcaline, se décompose en chlorhydrate de benzoylecgonine et alcool méthylique, et, en solution aqueuse acide, en chlorhydrate d'ecgonine, acide benzoïque et alcool méthylique.

Or, les chlorhydrates de cocaïne anciens, par suite de la structure lamellaire des cristaux, pouvaient retenir énergiquement une trace d'eau; c'est à cette trace d'eau que je rapporte l'altération observée dans ce chlorhydrate de cocaïne ancien, altération manifestée par le dédoublement en benzoate de méthyle et chlorhydrate d'ecgonine; l'acide benzoïque libre peut, en effet, être rapporté à la décomposition ultérieure du benzoate de méthyle, car le chlorhydrate de méthylecgonine ne paraît pas être présent dans le chlorhydrate de cocaïne examiné.

Je dois faire remarquer, en terminant, qu'actuellement le chlorhydrate de cocaïne officinal, sel anhydre, n'a plus la structure lamellaire et qu'on sait le purifier et le débarrasser de toute trace d'eau.

VII. — Sur la conservation du chloroforme et sur un dispositif indicateur de son altération accidentelle (en commun avec M. P. Woog).

Comptes rendus, t. CXLIII, 1906, p. 1193.

On sait que le chloroforme pur se décompose, sous l'influence de l'air et de la lumière, en acide chlorhydrique et en phosgène; ce dernier produit est éminemment toxique. Pour l'anesthésie, on doit donc employer du chloroforme rigoureusement rectifié, absolument exempt de produits de décomposition.

Jusqu'ici, pour empêcher l'altération du chloroforme, on a indiqué les procédés suivants : suppression absolue soit de l'air, soit de la lumière, ou encore addition de petites quantités d'alcool, de toluène, d'éther, de soufre, d'huile d'œillette.

Il m'a paru intéressant de rechercher si d'autres substances ne permettraient pas de conserver, à la lumière diffuse, du chloroforme, sans

qu'il soit indispensable de le renfermer dans des flacons en verre coloré.

Parmi les très nombreuses substances que j'ai essayées, les suivantes sont, à la dose de 2 à 4 millièmes (c'est-à-dire dans les mêmes conditions d'emploi que l'alcool absolu, conservateur exclusivement employé jusqu'ici), particulièrement recommandables : essence de térébenthine, blanc de baleine purifié, menthol, terpinéol, citronellol, géraniol, salicylates de méthyle et d'amyle, gaïacol, thymol, safrol, ionone, aldéhyde méthylprotocatéchique.

Pouvant dès lors conserver du chloroforme dans des flacons en *verre blanc*, il devenait très intéressant de chercher à mettre en évidence toute trace de décomposition accidentelle. J'ai donc imaginé un dispositif coloré indicateur de cette trace d'altération.

Sachant que la plus légère altération du chloroforme se manifeste par l'apparition de produits chlorés acides, j'ai d'abord observé que, entre autres produits, le rouge Congo, le vert de méthyle, la cyanine ou l'éosine en solution alcoolique, pouvaient, par virage ou décoloration, servir d'indicateurs très sensibles :

Si, à quelques centimètres cubes de chloroforme ayant subi un commencement d'altération, on ajoute une seule goutte de solution saturée de rouge Congo dans l'alcool absolu, on obtient instantanément le virage au bleu, alors que le nitrate d'argent, en solution aqueuse, ne donne pas encore la moindre opalescence. Dans les mêmes conditions, le vert de méthyle, la cyanine et l'éosine se décolorent.

Ces matières colorantes pouvaient donc être utilisées comme indicateurs inclus à demeure dans le chloroforme en employant *un support convenable n'altérant pas le chloroforme.* Le vert de méthyle, la cyanine et l'éosine furent abandonnés comme trop sensibles à l'action de la lumière. La cellulose teinte avec le rouge Congo fut rejetée pour le même motif.

J'ai été assez heureux pour trouver dans la moelle de sureau colorée par du rouge Congo l'indicateur recherché. La moelle de sureau, en effet, loin d'altérer le chloroforme, assure, au contraire, dans une certaine mesure, sa conservation. Le rouge Congo, réparti par teinture légère sur un fragment de moelle de sureau en contact avec le chloroforme, réagit instantanément, avec une très grande sensibilité, sous l'action des produits d'altération, *et cela contre toute attente, car le rouge Congo est absolument insoluble dans ce dissolvant.*

La sensibilité de cet indicateur est telle que notamment la petite

quantité de vapeur de chloroforme venant au contact de la pointe chauffée lors du scellement d'une ampoule suffit à produire un virage immédiat, ce qui indique la formation de produits de décomposition *insoupçonnés jusqu'ici*; on ne peut parer à cet inconvénient bien démontré qu'en effectuant le scellement après avoir abaissé la tension de vapeur du chloroforme.

Il est donc possible désormais de connaître, à tout instant, l'état de conservation d'un chloroforme destiné à l'anesthésie, en utilisant l'indicateur proposé, ce qui constitue certainement une plus grande sécurité pour le chirurgien qui emploie cet anesthésique.

Ce travail a été distingué par une citation au prix Montyon (*Acad. des Sciences*, 1907).

VIII. — Méthode pour le dosage rapide du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques (en commun avec M. H. Leroux).

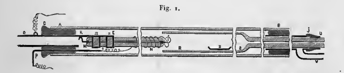
Comptes rendus, t. CXLV, 1907, p. 524. — *Bulletin de la Société chimique*, 4e série, t. III, 1908, p. 15.

Chacun des procédés de Oser, Morse et Taylor, Carrasco et Plancher, Dennstedt, Baumert, Jacobsen et Landesen ayant paru pourvoir à des exigences particulières de la combustion des matières organiques, j'ai étudié un dispositif faisant intervenir simultanément les organes auxquels ils doivent séparément leur supériorité spéciale :

Sur un tube MN (*fig.* 1), de porcelaine ou de quartz fondu opaque, de 13^{cm} de longueur et de 6^{mm} de diamètre extérieur, on enroule un fil de platine iridié de $0^{mm},3$ de diamètre et de 30^{cm} de longueur. La première spire est attachée en I à un gros fil de platine KI (scellé en N, dans le tube de porcelaine) et la dernière en O à un autre fil de platine OP qui traverse un bouchon de caoutchouc C. Le tube MN, *qui n'est traversé par aucun courant gazeux*, est fixé à un tube DE, en nickel ou, de préférence, en argent, de $4^{cm},5$ de longueur et de 6^{mm} de diamètre extérieur, au moyen des agrafes m et n soudées sur le prolongement métallique. Un courant électrique DKIOP, empruntant 80 watts, porte au rouge sombre la spirale de platine. Le tube métallique traverse le bouchon C, qui s'adapte au tube à combustion AB, en verre d'Iéna ou en quartz transparent, de 35^{cm} de longueur et de 16^{mm} de diamètre intérieur.

La substance, placée dans une nacelle cloisonnée en porcelaine, en platine ou en quartz, est introduite dans le tube à combustion au moyen du tube d'introduction à double adduction d'oxygène de M. Dennstedt : à un tube RS de 12cm de longueur et de 14mm de diamètre, on soude un tube semi-capillaire SU de 25cm de longueur et de 6mm de diamètre extérieur. Ce tube d'introduction, en verre d'Iéna ou en quartz transparent, est disposé dans le tube à combustion de manière

Fig. 1.



qu'une ou deux spires du fil fin de platine pénètrent dans sa partie large : on évite ainsi la combustion explosive. La partie capillaire SU traverse la branche horizontale d'un tube en T dont elle est rendue solidaire par un joint *i* en caoutchouc épais. Le tube en T porte le bouchon fermant l'extrémité B du tube à combustion. Un courant d'oxygène sec arrive *dans* le tube d'introduction par sa partie capillaire, et un autre courant du même gaz *autour* du même tube par la branche libre V du tube en T. La vitesse des courants gazeux est appréciée au moyen de deux petits barboteurs placés en amont sur leur trajet.

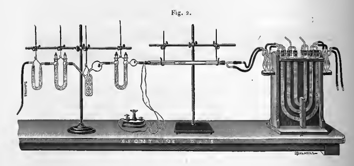
Après avoir adapté au tube DE les appareils d'absorption [1] et s'être assuré de l'étanchéité de tout le système (*fig.* 2), on retire, sans interrompre les courants gazeux, le tube d'introduction, dans la partie médiane Z duquel on dispose la nacelle contenant 0g,15 à 0g,20 de substance. Le tube est ensuite remis en place. Le courant d'oxygène intérieur est réglé à la vitesse d'une bulle à peine toutes les deux secondes, de manière à refouler doucement les vapeurs organiques sans qu'elles puissent refluer vers le tube semi-capillaire ; le courant extérieur périphérique doit être suffisamment rapide pour amener incessamment

(1) Ces appareils doivent avoir une grande puissance d'absorption. Les tubes en U ont une capacité en rapport avec le volume de l'oxygène qui passe. Comme tube à lessive de potasse, on utilisera, de préférence, le tube spécial employé par MM. Carrasco et Plancher, lequel a donné toute satisfaction.

un excès notable d'oxygène; on obtient ce résultat en le réglant à la vitesse de 1^{cm^3} par seconde [1].

La spirale de platine étant au rouge sombre, la substance est, au moyen d'un seul bec de Bunsen, chauffée par intervalles, très lentement, pour en provoquer, d'une manière intermittente, la volatilisation ou la décomposition progressive. On a soin de chauffer avec la même flamme, ou, si besoin est, avec un autre bec de Bunsen placé

Fig. 2.



à l'arrière, la portion du tube voisine de la soudure pour éviter toute condensation de vapeur en ce point. Un courant d'oxygène intérieur trop rapide, ou un échauffement trop brusque, amenant trop de vapeurs organiques dans l'excès d'oxygène, détermineraient une combustion explosive. Le criterium de la bonne marche de l'opération consiste dans l'incandescence vive des premières spires de platine qui, du rouge sombre, sont portées au rouge blanc, et aussi dans la production, vers ce même point, d'une petite flamme non explosive qui doit rester à l'intérieur du tube d'introduction, ou n'en dépasser qu'à peine le bord libre. La décomposition de la substance achevée, on brûle complètement et très rapidement le charbon résiduel en le chauffant fortement et en augmentant la vitesse du courant d'oxygène intérieur.

Pour les corps d'une volatilité analogue à celle de l'éther, de l'alcool,

[1] Tous les joints, bouchons et tubes de caoutchouc devront, avant emploi, avoir séjourné pendant 4 heures, à l'étuve, à 120°, dans un courant d'air sec.

et ne laissant pas de charbon, le tube semi-capillaire est remplacé par un tube plein : le courant gazeux intérieur est donc supprimé. On ne chauffe pas la substance. Le rayonnement du platine incandescent suffit à provoquer la lente vaporisation du liquide.

Ainsi que MM. Morse et Taylor l'ont déjà reconnu, il a été constaté que, sous l'influence de la haute température atteinte par la spirale, il y a volatilisation du platine qui vient se déposer, extrêmement divisé, à l'ouverture du tube d'introduction, sur la paroi intérieure du tube AB et sur le tube de porcelaine. Je considère la formation de cette pellicule, extrêmement active, comme très favorable pour l'oxydation des vapeurs organiques. Elle ne gêne pas, car on la distingue aisément, au cours de la combustion, du dépôt éventuel de carbone.

La durée de la combustion proprement dite de $0^{g},15$ environ de matière, varie de 15 à 40 minutes suivant la nature de la substance organique.

Les résultats suivants ont été obtenus par cette méthode :

	En centièmes.				
	Trouvé.		Calculé.		Temps en minutes.
	H.	C.	H.	C.	
Acide tartrique...	4,05	32,18	4,00	32,00	15
Glucose *a*........	6,80	40,28	6,66	40,00	20
» *b*........	6,82	40,07			12
Saccharose.......	6,46	42,14	6,43	42,10	10
Naphtaline.......	6,43	93,67	6,25	93,75	20
Acide cinnamique.	5,59	72,65	5,40	72,90	20
» salicylique..	4,47	60,95	4,35	60,87	25
Camphre.........	10,66	79,11	10,52	78,94	40
Éther............	13,52	64,82	13,51	64,86	15
Benzine..........	7,78	92,22	7,70	92,30	35
Anthraquinone....	4,12	80,79	3,84	80,76	30
Paltreubine *a*....	11,78	84,71	11,73	84,50	40
» *b*....	11,94	84,77			30
Méthylacétanilide.	7,61	72,49	7,38	72,48	25
Antipyrine.......	6,81	69,99	6,41	70,20	30
Strychnine.......	6,72	75,27	6,60	75,44	35

Divers composés, particulièrement difficiles à brûler, de MM. Fourneau, Léger, Moureu, etc., ont été très aisément analysés par cette méthode.

On acquiert facilement la pratique de la méthode préconisée. A cet effet, je conseille de faire la combustion des corps suivants : acide tartrique, saccharose, camphre, naphtaline, benzine, éther, antipyrine.

La méthode se prête également bien, avec quelques dispositions de détail, au *dosage simultané du carbone, de l'hydrogène et des halogènes.*

Elle a été adaptée par MM. Leroux et Herzog au dosage du carbone dans les aciers.

Cette méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques *présente des avantages manifestes qui la rendent particulièrement recommandable :* rapidité d'exécution, simplicité de l'appareil employé, précision des résultats obtenus; elle offre, de plus, la possibilité extrêmement précieuse de suivre, *de visu*, à chaque instant, la marche de la décomposition pyrogénée de la substance et de constater, de même, la fin de l'opération par la complète disparition de tout le charbon résiduel.

Cette méthode figure dans la 8e Édition française du *Traité d'Analyse chimique quantitative* de Frésénius.

IX. — Sur la teneur en arsenic des vins provenant des vignes traitées par les composés de l'arsenic.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 6e série, t. XXVIII, 1908, p. 154.

L'ordonnance du 23 octobre 1846 interdit l'emploi de l'arsenic et de ses composés pour la destruction des insectes. Toutefois une certaine tolérance s'est établie depuis plus de dix ans, notamment en ce qui concerne le traitement de la vigne contre les altises.

La question du retour pur et simple à l'ordonnance de 1846 se trouvant posée devant l'Académie de Médecine, il était intéressant de déterminer la teneur moyenne en arsenic de vins provenant de vignes arséniquées pour connaître si vraiment un danger était à redouter de ce côté.

La Commission, nommée par l'Académie de Médecine pour étudier cette question, a bien voulu, sur la proposition de M. Cazeneuve, me faire l'honneur de me confier le soin de quelques analyses.

Jusqu'ici, on ne possédait que les chiffres suivants :

MM. Imbert et Gély ont trouvé 0mg,030 d'arsenic, par litre, pour

un vin provenant de vignes traitées par une solution arsénicale contenant 150g d'arsénite de potassium par hectolitre.

MM. Bertin-Sans et Roos ont trouvé 0mg,002, 0mg,001, 0mg,030, 0mg,040 d'arsenic, par litre, pour des vins provenant de vignes traitées par des solutions arsénicales contenant respectivement 130g, 150g, 200g, 250g d'arséniate de sodium par hectolitre de bouillie cuprique.

MM. A. Gautier et Clausmann ont, d'autre part, trouvé dans des vins provenant de vignes n'ayant subi aucun traitement arsénical, 0mg,0089 et 0mg,0027 d'arsenic par litre.

Grâce à l'extrême obligeance de mes camarades de l'armée, j'ai pu me procurer un certain nombre d'échantillons authentiques de vins provenant de vignes traitées par les arsénicaux.

L'arsenic contenu dans ces vins a été extrait et dosé en observant minutieusement les prescriptions de M. A. Gautier et de M. G. Bertrand. Sur les conseils de M. A. Gautier, j'ai employé le carbonate de potassium sec pour réaliser une dessiccation plus parfaite de l'hydrogène contenant l'hydrogène arsénié, et le tube capillaire où se déposait l'arsenic était, immédiatement au delà de la partie chauffée, énergiquement refroidi au moyen d'un courant d'eau rapide.

L'arsenic a été dosé par comparaison avec une gamme arsénimétrique faite dans des conditions identiques.

Les quantités que j'ai généralement trouvées varient de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Les quantités exceptionnelles de $\frac{1}{10}$ et $\frac{2}{10}$ de milligramme d'arsenic, par litre, que j'ai trouvées dans certains vins, doivent être rapportées non au traitement de la vigne, mais certainement au traitement ultérieurement subi par le vin : acide sulfurique, bisulfite, etc.

Étant donné que le vin provenant de vignes n'ayant subi aucun traitement arsénical peut, par litre, contenir près de $\frac{1}{100}$ de milligramme d'arsenic, l'emploi de l'arsenic et de ses composés pour la destruction des altises ne paraît apporter que moins de $\frac{3}{100}$ de milligramme d'arsenic dans 1 litre de vin : ce qui confirme les chiffres indiqués précédemment par MM. Imbert et Gély, Bertin-Sans et Roos.

Les chiffres que j'indique ont, depuis, pour des cas similaires, été retrouvés par divers auteurs.

X. — Hydrogénations en présence de palladium. Application au phénanthrène.

Comptes rendus, t. CLI, 1910, p. 1368.

Il est surprenant que le palladium, dont les propriétés absorbantes pour l'hydrogène sont cependant connues depuis fort longtemps, n'ait été employé, comme agent auxiliaire d'hydrogénation, que pour quelques composés comme l'oxyde azotique, le nitrobenzène, la benzine, l'acide oléique, l'acide cinnamique, le benzonitrile.

J'ai hydrogéné le phénanthrène, en employant le palladium sous des états physiques différents : mousse, noir de palladium et palladium précipité.

Mousse de palladium. — Dans un tube de verre mince de 9^{mm} de diamètre, on introduit 15^{g} de mousse de palladium résultant de la calcination, à basse température, du chlorure de palladammonium. La mousse retenue entre deux tampons d'amiante occupe ainsi une longueur d'environ 15^{cm}. Un dispositif approprié permet de chauffer à la température de 160° environ, au moyen de vapeurs d'essence de térébenthine, la partie du tube contenant la mousse.

En avant du palladium, on place une petite nacelle préalablement remplie de phénanthrène fondu. Le tube étant parcouru par un courant lent d'hydrogène et la mousse de palladium étant chauffée, on fait fondre le phénanthrène de manière que le courant gazeux entraîne, peu à peu, sur le palladium, les vapeurs de carbure à hydrogéner. Le produit d'hydrogénation est recueilli à l'autre extrémité du tube.

Dans ces conditions, j'ai obtenu un mélange de tétrahydrure et d'octohydrure de phénanthrène; à raison de la faible longueur sur laquelle est répartie la substance active, il faut environ 12 heures pour hydrogéner 20^{g} de phénanthrène.

Noir de palladium. — Une solution de 10^{g} de phénanthrène dans 200^{cm^3} de cyclohexane tenant en suspension 5^{g} de noir de palladium, provenant de la réduction du chlorure palladeux, *très pur*, par le formol, suivant la méthode indiquée par Lœw pour le noir de platine, est introduite dans un récipient qu'on met en communication permanente avec un générateur d'hydrogène et qu'on agite mécaniquement. L'absorption

du gaz terminée, le palladium est séparé par filtration et la solution est distillée. Le résidu constitue le produit d'hydrogénation.

Avec le phénanthrène, j'ai uniquement obtenu le tétrahydrure. C'est le premier exemple d'hydrogénation d'un carbure aussi condensé, au moyen du noir de palladium.

Palladium précipité. — Après avoir vainement tenté d'hydrogéner le phénanthrène en suivant les indications données par M. Zélinsky pour la réduction des iodures et bromures des alcools cycliques en carbures correspondants, j'ai réalisé cette hydrogénation dans les conditions suivantes :

Dans une solution de 10g de phénanthrène dans l'alcool à 95° ou dans l'éther éthylique, on introduit 100g de zinc, puis, peu à peu, une solution concentrée, dans l'acide chlorhydrique, de chlorure palladeux, *très pur*, correspondant à 10g de palladium. Le palladium étant précipité, on laisse tomber goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brôme, de l'acide chlorbydrique concentré, ou mieux, on fait arriver, bulle à bulle, au sein de la solution, un courant de gaz chlorhydrique. Le mélange est agité fréquemment pendant l'attaque du métal. La dissolution du zinc obtenue, on sépare le palladium par filtration; le liquide est précipité par l'eau et épuisé par l'éther éthylique. La solution éthérée, séparée et séchée, est distillée. Le résidu constitue le produit d'hydrogénation.

Avec le phénanthrène, j'ai obtenu le tétrahydrure.

C'est le premier exemple d'hydrogénation d'un carbure au moyen de palladium précipité.

Observation. — Ces diverses techniques d'hydrogénation en présence de palladium me paraissent susceptibles d'adaptations multiples à divers composés organiques; je me propose de le vérifier.

XI. — Méthode de destruction complète des matières organiques pour la recherche des poisons minéraux.

Comptes rendus, t. CLII, 1911, p. 199. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 2e série, t. CXI, p. 430.

La méthode que j'expose permet la destruction complète d'assez grandes quantités de matières organiques, en un temps relativement

court, au moyen d'acide sulfurique et d'un courant réglable de vapeurs nitreuses. Elle offre une facilité très grande dans la conduite des opérations dont la surveillance est réduite au minimum; elle me paraît avoir certains avantages sur les méthodes actuelles qui font arriver de l'acide azotique froid dans de l'acide sulfurique bouillant.

On introduit 300^g d'organe, suffisamment divisé, dans un ballon de verre d'Iéna ou de quartz de 2^l et l'on ajoute 300$^{cm^3}$ d'acide sulfurique pur (D = 1,84).

Un tube de verre ou de quartz amène au fond du ballon un courant de vapeurs nitreuses; celles-ci sont produites par le passage d'un courant de gaz sulfureux, provenant de la détente de l'anhydride liquide, dans 0^l,5 d'acide azotique contenu dans un laveur de Durand. En agissant sur la vis micrométrique du siphon d'anhydride sulfureux, on règle, selon les besoins, le courant de vapeurs nitreuses. Des tampons de coton de verre, disposés dans les branches du laveur, arrêtent les vésicules liquides qui pourraient être entraînées.

Le tube qui plonge dans le ballon peut être relié à la branche du laveur par un joint au plâtre paraffiné; il est pris d'un diamètre tel qu'il puisse entrer à frottement doux dans cette branche. Il est mieux d'assurer la jonction par un rodage.

Le ballon contenant les matières et l'acide sulfurique est chauffé doucement sur un petit réchaud à gaz, et le courant de vapeurs nitreuses est réglé de manière qu'elles colorent l'atmosphère du ballon. Puis on procède à la destruction comme s'il s'agissait d'un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl.

Les matières se liquéfient d'abord, de la vapeur d'eau se dégage, un peu de mousse se produit; on augmente progressivement le chauffage, et l'on amène sans cesse un excès de vapeurs nitreuses. Les matières se carbonisent bientôt, des vapeurs blanches d'anhydride sulfurique apparaissent. A partir de ce moment, on règle le chauffage de telle sorte que le liquide noir soit maintenu en ébullition sans cependant qu'il y ait un dégagement exagéré de vapeurs blanches hors du ballon. Si l'on prévoyait ici un manque d'acide sulfurique, il suffirait d'en ajouter 50$^{cm^3}$, après avoir laissé refroidir.

Les vapeurs qui se dégagent sont évacuées dans une hotte à fort tirage ou aspirées par une trompe à eau, après avoir traversé un laveur contenant une solution alcaline.

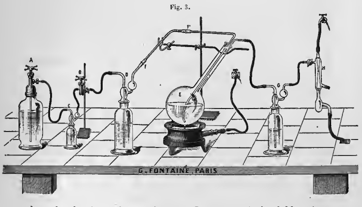
La destruction des matières se poursuit, les parcelles de charbon

disparaissent, l'acide sulfurique s'éclaircit peu à peu, comme s'il s'agissait d'une destruction par la méthode de Kjeldahl, où la petite quantité de mercure utilisée comme catalyseur serait remplacée par un peu de vapeurs nitreuses.

Toute cette dernière partie des opérations est la plus longue; mais elle s'effectue presque sans surveillance, une fois le chauffage et le courant de gaz réglés.

On obtient finalement un liquide incolore ou tout au plus jaune paille que l'on concentre, s'il y a lieu, dans une capsule de platine. Après addition d'eau, le produit est traité selon les procédés habituels

Fig. 3.



de recherche des poisons minéraux. Les composés insolubles, éventuellement formés (sulfate de baryum, etc.), sont recueillis et examinés à part.

Il faut environ 4 heures pour détruire complètement 300g d'organe et le demi-litre d'acide azotique peut servir pour quatre ou cinq destructions environ.

Je pense que cette méthode de destruction des matières organiques, extrêmement facile à manier, sera utile dans les recherches toxicologiques et dans d'autres applications.

XII. — Étude de diverses méthodes d'hydrogénation dans leur application au phénanthrène.

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques.

Dans son étude sur le fluorène et les carbures pyrogénés, M. P. Barbier, après avoir établi les relations du fluorène et du phénanthrène, émet l'idée que le fluorène existe dans le goudron de houille comme produit de destruction du phénanthrène, en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance à la benzine lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'un quelconque de ses homologues supérieurs. Il suffirait pour cela que le phénanthrène, au moment de sa formation, fixât H^2 et se changeât en hydrure $C^{14}H^{12}$; cet hydrure, qui serait l'homologue supérieur du fluorène, subissant l'action de la chaleur, se détruirait en donnant du fluorène $C^{13}H^{10}$.

J'ai tenté de préparer ce dihydrure. J'ai échoué en ce sens que l'hydrogénation a constamment dépassé le but, puisque j'ai toujours obtenu du tétrahydrure comme premier terme d'hydrogénation.

Divers opérateurs ont prétendu avoir obtenu ce dihydrure. J'ai refait certains de ces travaux : je n'ai pas retrouvé les résultats annoncés.

Obtenant toujours le tétrahydrure comme premier terme d'hydrogénation du phénanthrène, j'ai eu aussi en vue, en appliquant à ce carbure soit des méthodes d'hydrogénation connues, soit des *méthodes nouvelles* que j'ai imaginées, de vérifier (ce que M. Barbier avait déjà fait) que le phénanthrène ne donne pas de stilbène par hydrogénation, ce qui aurait pu se faire par une sorte de réaction inverse de l'action déshydrogénante de la chaleur sur le stilbène qui se porte sur les groupes phényliques pour donner du phénanthrène.

Les questions posées par M. Barbier demeurent donc encore sans solutions expérimentales.

Mais les tentatives que j'ai faites pour les résoudre m'ont amené à des constatations intéressantes sur les méthodes d'hydrogénation catalytiques, notamment sur les diverses formes d'emploi du palladium comme agent auxiliaire d'hydrogénation.

Dans ce travail j'ai étudié, dans leur application au phénanthrène, diverses méthodes d'hydrogénation et j'ai montré que le premier terme obtenu a toujours été le tétrahydrure.

Après avoir confirmé les données de Bamberger et Lodter relatives à l'emploi du sodium et de l'alcool amylique, j'ai montré qu'on pouvait obtenir les mêmes résultats soit avec le sodium et l'alcool absolu, soit avec le calcium et l'alcool absolu, en utilisant, dans ce dernier cas, la technique que j'ai indiquée.

J'ai, d'autre part, réussi à appliquer la méthode au nickel de MM. Sabatier et Senderens après avoir déterminé avec précision les conditions relatives aux températures de préparation du nickel pyrophorique et d'hydrogénation du phénanthrène.

Puis, j'ai longuement décrit les procédés d'hydrogénation avec le palladium comme agent auxiliaire employé sous diverses formes et montré son action efficace alors que le platine n'avait pas agi.

J'ai fait connaître un mode d'obtention de nickel et de palladium réduits par l'hypophosphite de sodium avec la technique à suivre pour les utiliser dans un processus d'hydrogénation.

J'ai aussi réalisé l'hydrogénation électrolytique du phénanthrène au contact d'une cathode recouverte de palladium spongieux.

Enfin, j'ai indiqué les principales constantes et quelques propriétés du tétrahydrure et de l'octohydrure de phénanthrène.